Rec'd PCT/PTO 27 MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DE PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/050937 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

C23C

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE2003/003930

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. November 2003 (27.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 56 063.3 30. November 2002 (30.11.2002)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MAHLE GMBH [DE/DE]; Pragstrasse 26-46, 70376 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ISSLER, Wolfgang [DE/DE]; Schwalbenweg 4, 71409 Schwaikheim (DE).

(74) Anwalt: POHLE, Reinhard; Mahle GmbH, Pragstrasse 26 - 46, 70376 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

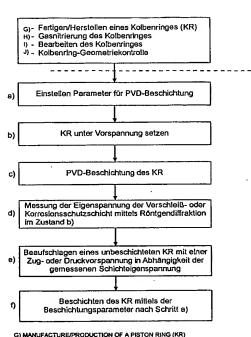
Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR COATING PISTON RINGS FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN VON KOLBENRINGEN FÜR VERBRENNUNGSMOTOREN



- G) MANUFACTURE/PRODUCTION OF A PISTON RING (RM)
 H) GAS INTRIBLIDE OF THE PISTON RING
 I) MACHINING THE PISTON RING
 J) PISTON RING GEOMETRY CONTROL
 A) PARAMETERS SET FOR PYD COATING
 B) PRESTRESS KR
 C) PYD COATING OF KR
 D) MEASURE INTERNAL STRESS OF THE ANTI-ABRASION OR ANTI-CORROSION COATING BY MEANS OF X-RAY
- DUTING THAT IS A SUBJECTED TO TENSILE PRESTRESSING OR COMPRESSIVE STRAIN ACCORDING TO MEASURED INTERNAL STRESS OF THE COATING FOR THE COATING TO COATING TO ACCORDING TO COATING PARAMETERS ACCORDING TO STEP A)

- (57) Abstract: The invention relates to a method for coating piston rings (10) for internal combustion engines, wherein at least the bearing surface of the piston ring is provided with an anti-abrasion and anti-corrosion coating (12) by means of a PVD or electroplating process. According to said method, the anti-abrasion and anti-corrosion coating is prevented from flaking or cracking caused by strain occurring on the piston ring during the operation of the motor by means of the following steps: a) coating parameters are set; b) an uncoated piston ring (18) is pre-stressed in order to obtain a predetermined diameter (06) thereof or opening width (10); an ion coating process is carried out using coating parameters according to step a); the internal stress of the anti-abrasion or anti-corrosion coating (12) is measured in state (b); e) a new, uncoated piston ring (10) is subjected to tensile pre-stressing or compressive strain according to the measured internal tension of the coating; and f) the piston ring is coated (10) according to the coating parameters according to step a).
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Kolbenringen (10) für Verbrennungsmotoren, bei dem mindestens die Lauffläche des Kolbenringes mit einer Verschleissoder Korrosionsschutzschicht (12) durch ein PVDoder galvanischen Beschichtungsprozess versehen wird, soll eine Ablösung oder Rissbildung der Verschleiss- oder Korrosionsschutzschicht infolge Belastung des Kolbenringes im Motorbetrieb durch folgende Verfahrensschritte vermieden werden:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/050937 A2



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

a) Einstellen der Beschichtungsparameter; b) Beaufschlagen eines unbeschichteten Kolbenringes (10) mit einer Vorspannung auf einen vorbestimmten Kolbenringdurchmesser (06) bzw. Maulweite (10); c) Durchführung des Ionenbeschichtungsprozesses mit den Beschichtungsparametern nach Schritt a); d) Messen der bewirkten Schichteigenspannung der Verschleiss- oder Korrosionsschutzschicht (12) im Zustand b); e) Beaufschlagen eines neuen, unbeschichteten Kolbenringes (10) mit einer Zug- oder Druckvorspannung in Abhängigkeit der gemessenen Schichteigenspannung; und f) Beschichten des Kolbenringes (10) mittels der Beschichtungsparameter nach Schritt a).

Verfahren zum Beschichten von Kolbenringen für Verbrennungsmotoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines aus Stahl oder Gusseisen bestehenden Kolbenringes für Verbrennungsmotoren, bei dem mindestens die Lauffläche des Kolbenringes mit einer Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht durch einen Beschichtungsprozess versehen wird.

Es ist allgemein bekannt, dass zur Verlängerung der Lebensdauer von Verbrennungsmotoren die Gleitflächen der Laufpartner Kolbenring/Zylinder mit einer verschleißfesten Schicht aus Metallkarbid oder Metallnitrid, wie Titancarbid (TiC), Titannitrid (TiN) oder Chromnitrid (CrN, Cr2N), versehen werden. Das Aufbringen derartiger Schichten erfolgt meist durch Ionenbeschichtungsprozesse, speziell durch physikalische Dampfabscheidung (PVD), wie beispielsweise in der DE 196 30 149 C2 beschrieben, durch chemische Dampfabscheidung (CVD), oder durch einen galvanischen Beschichtungsprozess. Ziel der Laufflächenbeschichtung ist es, die Beständigkeit der Beschichtung gegen Abrieb, Festfressen, Abschälen und Abblättern zu verbessern, um den steigenden thermischen Beanspruchungen im Motorbetrieb gerecht zu werden. Trotz verschiedener Maßnahmen, welche die vorgenannten Beständigkeiten verbessern sollen, beispielsweise in der DE 41 12 422 C2 durch einen auf einem Trägermaterial ausgebildeten abriebfesten Überzug, der CrN enthält und dessen Stickstoffkonzentration von der Grenzfläche zwischen dem Trägermaterial und Überzug in Richtung äußere Oberfläche kontinuierlich abnimmt, zeigt sich im Motorbetrieb, dass die CrN, Cr₂N, TiN oder TiC- Schichten weiterhin zum Abschälen neigen. Als Ursache wird bisher angenommen, dass die PVD bzw. galvanischen Beschichtungen hohe Eigenspannungen aufweisen und dadurch ihre Adhäsion zum Trägermaterial schlecht ist. Wenn also eine dicke Beschichtung eingesetzt wird, sollte diese im Betrieb dazu neigen sich abzuschälen. Tatsächlich jedoch wird festgestellt, dass das Abschälen nicht bis zum Kolbenring als Träger der Beschichtung reicht oder, wenn der Kolbenring nitriert ist, nicht bis zur Nitridschicht erfolgt, sondern die Abschälkante bzw. Trennungsriss verläuft innerhalb der CrN, Cr₂N, TiN bzw. TiC- Beschichtung, also fast parallel zum Träger. Damit können Maßnahmen, die nur auf die Vermeidung schlechter Haftfestigkeit gerichtet sind ein Abschälen nicht verhindern, da nach gängiger Theorie der Abriss bis zum jeweiligen Beschichtungsträger reichen müsste. Offensichtlich scheinen Maßnahmen erfolgreich zu sein, welche die Eigenspannungen der aufgebrachten Verschleißschicht besser berücksichtigen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht so auf die Lauffläche eines Kolbenringes eines Verbrennungsmotors aufzubringen, dass geringe Eigenspannungen innerhalb der Beschichtung des im Zylinder eingebauten Kolbenringes bzw. unter Belastungsbedingungen im Motorbetrieb auftreten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass mittels eines Beschichtungsprozesses, insbesondere durch ein PVD-Prozess oder galvanischen Prozesses, mindestens die Lauffläche eines Kolbenringes mit einer Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht versehen wird, in dem in einem ersten Schritt die Beschichtungsparameter eingestellt und fixiert werden, nachfolgend ein unbeschichteter Kolbenring mit einer Vorspannung beaufschlagt wird, so dass dieser einen vorbestimmten Kolbenringdurchmesser aufweist, in einem weiteren Schritt des PVD-Beschichtungsprozesses mit den Parametern gemäß dem ersten Schritt durchgeführt wird, wobei danach die erzielte Schichteigenspannung der Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht durch eine Röntgendiffraktionsmessung ermittelt wird. In einem weiteren Verfahrensschritt werden neue zu beschichtende Kolbenringe mit einer Zug- oder Druckvorspannung in Abhängigkeit der gemessenen Schichteigenspannung beaufschlagt und anschließend mit den Beschichtungsparametern des ersten Verfahrensschrittes beschichtet. Insbesondere wird bei einer Ausbildung einer Druckeigenspannung der Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht der Kolbenring mit einer Druckvorspannung während der Beschichtung und bei einer Zugeigenspannung der Schicht mit einer Zugvorspannung während der Beschichtung beaufschlagt. Vorteilhaft erfolgt dabei die Beaufschlagung des Kolbenringes mit einer Druckvorspannung an der Lauffläche, indem die Maulweite am Kolbenringstoß mit geeigneten Mitteln auf ein größeres Maß gebracht wird und bei Beaufschlagung mit einer Zugvorspannung, in dem der Kolbenring durch geeignete Mittel auf einen kleineren Durchmesser bzw. verringerte Maulweite gebracht wird; gegebenenfalls mit überlappenden Stoßenden.

Das Verfahren bietet den Vorteil, dass die Eigenspannungen, die durch den Beschichtungsprozess in der aufgebrachten Verschleiß- und Korrosionsschutzschicht im Montagezustand des Kolbenringes im Zylinder entstehen, auf ein Minimum reduziert werden und damit ein Abschälen, Abblättern oder Rissbildung der Beschichtung vermieden wird. Insbesondere wird erreicht, dass die Festigkeit der Beschichtung unter Betriebsbedingungen bzw. bei der Montage der Kolbenringe in den Zylinder des Motors erhalten bleibt. Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigt:

- Fig. 1 einen Prozessablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Kolbenringes mit Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht in zwei Verformungszuständen

Wie aus dem Prozessablauf gemäß Fig. 1 ersichtlich ist, wird ein in bekannter Weise durch Wickeln aus Draht, Abschneiden, Schleifen, Entspannungsglühen, Laufflächen- und Ringflankenbearbeitung hergestellter Kolbenring 10, der anschließend einem Gasnitrierprozess mit nachfolgender erneuter Laufflächen-, Ringflanken- und Stoßendenbearbeitung unterworfen wird, für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet. Der derart auf seine geometrischen Abmessungen gebrachte Kolbenring 10 wird am äußeren Umfang mit einer im wesentlichen den Einbauzustand entsprechenden Zugvorspannung beaufschlagt, indem der Kolbenringdurchmesser 06 bzw. die Maulweite 01 des Kolbenringes 10 mittels einer mechanischen Druckvorrichtung auf ein der vorbestimmten Druckvorspannung entsprechendes Maß, hier 0,2 bis 0,3 mm gegenüber einen ungespannten Ring 04, eingestellt wird. Durch eine Klemmvorrichtung (nicht dargestellt), die den Kolbenring 10 über seine Ringflanken 11 klemmt, wird dieser entsprechend fixiert. Im anschließenden PVD-Beschichtungsprozess, der an sich bekannt und als zum Stand der Technik gehörig betrachtet wird, werden die Beschichtungsparameter, wie Vakuumdruck, Heiztemperatur- und Dauer, N2 Gas-

WO 2004/050937 PCT/DE2003/003930

fluss, Vorspannung und Kathodenstrom eingestellt. Mit derart festgelegten Beschichtungsparametern wird eine CrN- oder Cr₂N- oder TiN- Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht 12 in einer Schichtstärke von 28 bis 30 µm am gesamten Umfang auf die Lauffläche 07 des Kolbenringes 10 aufgebracht. Ebenso kann die Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht mittels eines ebenfalls an sich bekannten galvanischen Beschichtungsverfahrens erfolgen, wobei die Prozessparameter ebenfalls fixiert werden.

Nach dem Beenden der PVD- oder galvanischen Beschichtung wird mittels einer an sich bekannten Röntgendiffraktionsmessung, ohne dass der Kolbenring 10 aus seiner Klemmvorrichtung entnommen und damit entspannt wird, auf der dem Ringstoß gegenüberliegenden Laufflächenseite des Kolbenringes die Eigenspannung der aufgebrachten Schicht 12 bestimmt. Je nach dem ermittelten Eigenspannungswert - Druck- oder Zugeigenspannungen -, wird für die zu beschichtenden Kolbenringe die Maulweite 01 entsprechend vergrößert oder verkleinert. Eine Vergrößerung der Maulweite 01 des Kolbenringes 10 erfolgt mittels einer einfachen Spannvorrichtung, die in den Innendurchmesser des Kolbenringes eingeführt wird und diesen auf ein der vorbestimmten Zugvorspannung entsprechendes Maß auseinander drückt. Eine Verkleinerung der Maulweite 01 erfolgt mittels einer Spannvorrichtung, die den Außendurchmesser des Kolbenringes reduziert, wobei in einem weiteren Schritt der Kolbenring durch eine axiale Klemmvorrichtung in dieser Lage fixiert wird. Die Stoßenden können dabei auch, falls die gemessenen Schichteigenspannungen das erfordern, überlappend ausgeführt und fixiert werden.

Ein über seine Ringflanken 11 gestapelter Haufen unbeschichteter neu hergestellter Kolbenringe 10, deren Ringstöße 02 lagegleich übereinander liegend angeordnet sind, wird auf die der Schichteigenspannung entsprechende Maulweite 01 eingestellt und mittels der fixierten PVD-Beschichtungsparameter beschichtet.

Um optimale Schichteigenspannungen zu erreichen, mit denen ein Abblättern oder eine Rissbildung der Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht auf dem Kolbenring 10 wirksam vermieden werden kann, sollten diese, gemessen im Zustand des Ein-

WO 2004/050937 PCT/DE2003/003930 5

baumaßes (gespannter Kolbenring), in einem Bereich von (minus) – 200 bis (minus) – 800 N/mm² liegen.

PCT/DE2003/003930

6

WO 2004/050937

Bezugszeichen

Kolbenring	10
Maulweite	01
Ringstoß	02
Stoßspiel	03
ungespannter Ring	04
gespannter Ring	05
Durchmesser	06
Lauffläche	07
Ringrücken	08
radiale Wanddicke	09
Ringflanken	11
Verschleiß- oder Korrosions-	
schutzschicht	12
axiale Wanddicke (Höhe)	d

Patentansprüche

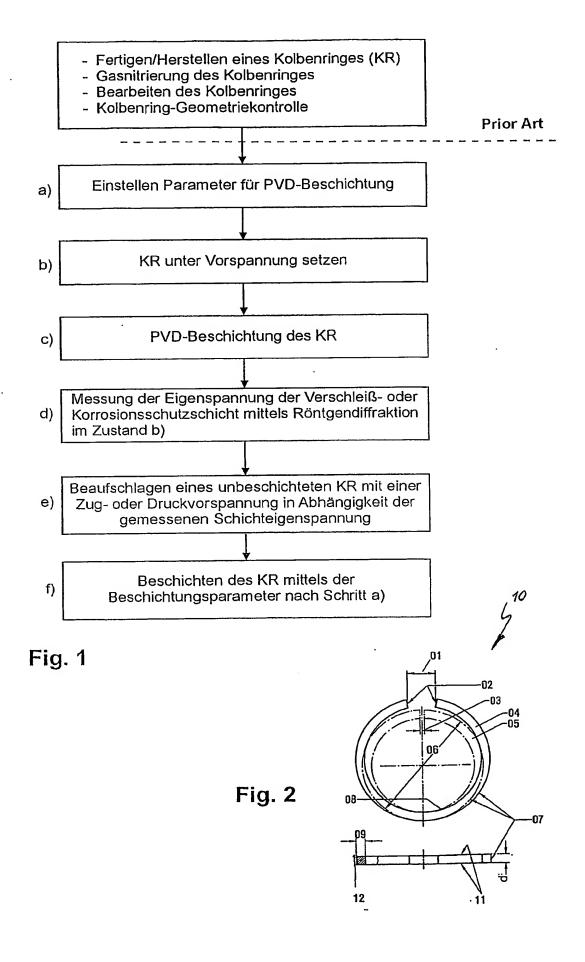
1. Verfahren zum Beschichten eines aus Stahl oder Gusseisen bestehenden Kolbenringes (10) für Verbrennungsmotoren, bei dem mindestens die Lauffläche (07) des Kolbenringes mit einer Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht (12) durch einen Beschichtungsprozess versehen wird,

gekennzeichnet durch die Merkmale:

- a) Einstellen der Beschichtungsparameter;
- b) Beaufschlagen eines unbeschichteten Kolbenringes (10) mit einer Vorspannung auf einen vorbestimmten Kolbenringdurchmesser (06) bzw. Maulweite (01);
- c) Durchführung des Ionenbeschichtungsprozesses mit den Beschichtungsprametern nach Schritt a);
- d) Messen der bewirkten Schichteigenspannung der Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht (12) im Zustand b);
- e) Beaufschlagen eines neuen, unbeschichteten Kolbenringes (10) mit einer Zug- oder Druckvorspannung in Abhängigkeit der gemessenen Schichteigenspannung; und
- f) Beschichten des Kolbenringes (10) mittels der Beschichtungsparameter nach Schritt a).
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Druckeigenspannung der Verschleiß- oder Korrosionsschutzschicht der Kolbenring (10) beim Prozessschritt f) mit einer Druckvorspannung am Ringumfang und bei einer Zugeigenspannung der Verschleiß- und Korrosionsschutzschicht (12) der Kolbenring (10) mit einer Zugvorspannung am Umfang beaufschlagt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichteigenspannung der Verschleiß- und Korrosionsschutzschicht (12) nach der Beschichtung im montierten Zustand des Kolbenringes (10) im Zylinder eines Motors einen Wert von (minus) 200 bis (minus) 800 N/mm² aufweist.

- 4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beaufschlagung des Kolbenringes (10) mit der Zug- oder Druckvorspannung über die gesamte Dauer der Beschichtung erfolgt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Messung der Schichteigenspannung nach erfolgter Beschichtung mittels Röntgendiffraktion durchgeführt wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Röntgendiffraktionsmessung gegenüber vom Ringstoß (02) erfolgt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verschleißoder Korrosionsschutzschicht aus einer CrN- oder Cr₂N oder TiN- oder TiCVerschleiß- oder Korrosionsschutzschicht (12) gebildet ist.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Beschichtungsprozess ein PVD-Prozess ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsprozess ein galvanischer Prozess ist.

WO 2004/050937 PCT/DE2003/003930



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2004/050937\ A3$

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 5/36

C23C 14/02,

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003930

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. November 2003 (27.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 56 063.3 30. November 2002 (30.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MAHLE GMBH [DE/DE]; Pragstrasse 26-46, 70376 Stuttgart (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ISSLER, Wolfgang [DE/DE]; Schwalbenweg 4, 71409 Schwaikheim (DE).
- (74) Anwalt: POHLE, Reinhard; Mahle GmbH, Pragstrasse 26 - 46, 70376 Stuttgart (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

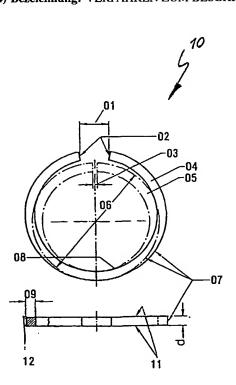
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
 Recherchenberichts: 5. August 2004

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

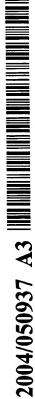
(54) Title: METHOD FOR COATING PISTON RINGS FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN VON KOLBENRINGEN FÜR VERBRENNUNGSMOTOREN



- (57) Abstract: The invention relates to a method for coating piston rings (10) for internal combustion engines, wherein at least the bearing surface of the piston ring is provided with an anti-abrasion and anti-corrosion coating (12) by means of a PVD or electroplating process. According to said method, the anti-abrasion and anti-corrosion coating is prevented from flaking or cracking caused by strain occurring on the piston ring during the operation of the motor by means of the following steps: a) coating parameters are set; b) an uncoated piston ring (18) is pre-stressed in order to obtain a predetermined diameter (06) thereof or opening width (10); an ion coating process is carried out using coating parameters according to step a); the internal stress of the anti-abrasion or anti-corrosion coating (12) is measured in state (b); e) a new, uncoated piston ring (10) is subjected to tensile pre-stressing or compressive strain according to the measured internal tension of the coating; and f) the piston ring is coated (10) according to the coating parameters according to step a).
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Kolbenringen (10) für Verbrennungsmotoren, bei dem mindestens die Lauffläche des Kolbenringes mit einer Verschleissoder Korrosionsschutzschicht (12) durch ein PVD- oder galvanischen Beschichtungsprozess versehen wird, soll eine Ablösung oder Rissbildung der Verschleiss- oder Korrosionsschutzschicht infolge Belastung des Kolbenringes im Motorbetrieb durch folgende Verfahrensschritte vermieden werden: a) Einstellen der Beschichtungsparameter; b) Beaufschlagen eines unbeschichteten Kolbenringes (10) mit einer Vorspannung auf einen vorbestimmten Kolbenringdurchmesser (06) bzw. Maulweite (10); c) Durchführung des Ionenbeschichtungsprozesses mit den Beschichtungsparametern nach Schritt a); d) Messen der bewirkten Schichteigenspannung

der Verschleiss- oder Korrosionsschutzschicht (12) im Zustand b); e) Beaufschlagen eines neuen, unbeschichteten Kolbenringes (10) mit einer Zug- oder Druckvorspannung in Abhängigkeit der gemessenen Schichteigenspannung; und f) Beschichten des Kolbenringes (10) mittels der Beschichtungsparameter nach Schritt a).



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No PCT/DE 03/03930

A. CLASSII IPC 7	C23C14/02 C25D5/36		
4 ualla _ 4 -	(DO) and helb netteral shortfund	e	
	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica SEARCHED	mon and if C	
	SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification	on symbols)	
IPC 7	C23C C25D	,	
Documentat	lon searched other than minimum documentation to the extent that so	uch documents are included in the fields se	earched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)
EPO-In	ternal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPE	NDEX, IBM-TDB	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0151, no. 05 (M-1092), 13 March 1991 (1991-03-13) & JP 3 000954 A (ISUZU MOTORS LTD 7 January 1991 (1991-01-07) abstract)),	1–9
A	DE 195 48 931 A (NIPPON PISTON RI LTD) 4 July 1996 (1996-07-04) page 3, line 11 - page 4, line 4	ING CO	1–9
A	EP 0 702 097 A (RIKEN KK) 20 March 1996 (1996-03-20) page 3, line 18 - page 4, line 5; 7-20	examples	1 –9
Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	Y Patent family members are listed	In annex.
& Cooriel ee	topolog of shed dog monto.		
A docume consid *E* earlier	legories of cited documents : ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance document but published on or after the international	 'T' later document published after the Inte or priority date and not in conflict with died to understand the principle or th invention 'X' document of particular relevance; the or 	the application but eory underlying the
which citation 'O' docume	late ant which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvio	t be considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docu-
'P' docume	neams ent published prior to the International filing date but nan the priority date dalmed	in the art. *& document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	urch report
4	June 2004	17/06/2004	
Name and r	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NI. – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hoyer, W	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/DE 03/03930

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 3000954	Α	07-01-1991	JP	2636421 B2	30-07-1997
DE 19548931	А	04-07-1996	JP DE GB US	8178068 A 19548931 A1 2296504 A ,B 6631907 B1	12-07-1996 04-07-1996 03-07-1996 14-10-2003
EP 0702097	A	20-03-1996	CN US EP DE DE US	1116251 A ,B 5743536 A 0702097 A1 69421614 D1 69421614 T2 5851659 A	07-02-1996 28-04-1998 20-03-1996 16-12-1999 07-12-2000 22-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen PCT/DE 03/03930

			00, 00300
A. KLASSIF IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C23C14/02 C25D5/36		
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C23C C25D		
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, son		
1	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na		ete Suchbegriffe)
EPO-Int	ternal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPE	NDEX, IBM-TDB	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0151, Nr. 05 (M-1092), 13. März 1991 (1991-03-13) & JP 3 000954 A (ISUZU MOTORS LTD 7. Januar 1991 (1991-01-07) Zusammenfassung),	1-9
A	DE 195 48 931 A (NIPPON PISTON RI LTD) 4. Juli 1996 (1996-07-04). Seite 3, Zeile 11 - Seite 4, Zeil		1-9
А	EP 0 702 097 A (RIKEN KK) 20. März 1996 (1996-03-20) Seite 3, Zeile 18 - Seite 4, Zeil Beispiele 7-20	e 5;	1-9
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu lehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere *A* Veröffer aber n *E* älleres Anmel *L* Veröffer schein andere soll od ausgei *O* Veröffer eine B *P* Veröffer dem b	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, ntcht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, senutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach leanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer B- kann allein aufgrund dieser Veröff- erfinderischer Täilgkeit beruhend i "Y" Veröffentlichung von besonderer B- kann nicht als auf erfinderischer T- werden, wenn die Veröffentlichung Veröffentlichungen dieser Kategor diese Verbindung für einen Fachr "&" Veröffentlichung, die Mitglied derse	tilicht worden ist und mit der n nur zum Verständnis des der izips oder der ihr zugrundeliegenden edeutung; die beanspruchte Erfindung entlichung nicht als neu oder auf betrachtet werden edeutung; die beanspruchte Erfindung ätilgkeit beruhend betrachtet g mit einer oder mehreren anderen rie in Verbindung gebracht wird und nann naheliegend ist elben Patentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche . Jun i 2004	Absendedatum des internationales 17/06/2004	n Recherchenberichis
- 4	. Juli 2004	17/00/2004	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hoyer, W	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffent

jen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/DE 03/03930

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokume	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 3000954	Α	07-01-1991	JP	2636421 B2	30-07-1997
DE 19548931	Α	. 04-07-1996	JP DE GB US	8178068 A 19548931 A1 2296504 A ,B 6631907 B1	12-07-1996 04-07-1996 03-07-1996 14-10-2003
EP 0702097	A	20-03-1996	CN US EP DE DE US	1116251 A ,B 5743536 A 0702097 A1 69421614 D1 69421614 T2 5851659 A	07-02-1996 28-04-1998 20-03-1996 16-12-1999 07-12-2000 22-12-1998